

(19)



Bureau voor de  
Industriële Eigendom  
Nederland

(11) 1007434

(12) C OCTROOI<sup>20</sup>

(21) Aanvraag om octrooi: 1007434

(22) Ingediend: 03.11.97

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
C08L23/00, C01B33/44, C08K3/34,  
C08K9/04, C08K13/02

(41) Ingeschreven:  
04.05.99

(47) Dagtekening:  
04.05.99

(45) Uitgegeven:  
01.07.99 I.E. 99/07

(73) Octrooihouder(s):  
Nederlandse Organisatie voor  
Toegepast-Natuurwetenschappelijk Onderzoek  
TNO te Delft.

(72) Uitvinder(s):  
Hartmut Rudolf Fischer te Mierlo

(74) Gemachtigde:  
Mr. Drs. S.U. Ottevangers c.s. te 2508 DH Den  
Haag.

(54) Nanocomposiet-materiaal.

(57) De uitvinding heeft betrekking op een nanocomposietmateriaal, op een werkwijze voor de bereiding daarvan en op een gemodificeerde klei.  
Het nanocomposiet-materiaal volgens de uitvinding is gebaseerd op klei met een gelaagde structuur en een kationuitwisselingscapaciteit van 30 tot 250 milliequivalenten per 100 gram, een polyolefine matrix en een surfactant, welk surfactant een kopgroep gevormd door een ammonium-, pyridinium-, sulfonium- of fosfonium-groep waaraan twee apolaire, organische staarten verbonden zijn, omvat.

Titel: Nanocomposiet-materiaal

De uitvinding heeft betrekking op een nanocomposiet-materiaal op basis van klei en een polyolefine, op een werkwijze voor de bereiding daarvan en op een gemodificeerde klei.

5 Polyolefines zijn materialen die worden gebruikt voor een zeer groot scala aan toepassingen. De voornaamste voorbeelden lopen uiteen van folies en verpakkingen tot vormdelen, zoals bakjes, speelgoed en gebruiksvoorwerpen. Voor deze toepassingen beschikken polyolefines over zeer  
10 geschikte eigenschappen. Daarnaast zijn ze goed beschikbaar en economisch zeer aantrekkelijk in gebruik. Een bijkomend voordeel van het gebruik van polyolefines is dat ze in de afvalverwerking geen onaanvaardbaar nadelige gevolgen voor het milieu met zich meebrengen. Bij verbranding van  
15 polyolefines ontstaan namelijk in hoofdzaak kooldioxide en water.

Toch zijn er verschillende eigenschappen van polyolefines die voor verbetering vatbaar zijn. Hierbij valt met name te denken aan de mechanische sterkte,  
20 waaronder onder meer de treksterkte en de stijfheid begrepen worden, en de permeabiliteit van de materialen. Vooral wanneer polyolefines worden gebruikt als verpakkingsmateriaal is het belangrijk dat hun lucht- en waterdampdoorlaatbaarheden zo klein mogelijk zijn. Zo  
25 blijkt de houdbaarheid van voedingsproducten verpakt in een verpakking gemaakt van een polyolefine direct afhankelijk te zijn van de permeabiliteit van het verpakkingsmateriaal. In de praktijk blijken deze eigenschappen niet altijd voldoende.

30 Om die reden wordt bijvoorbeeld aan de binnenzijde van verpakkingen voor levensmiddelen die zeer goed beschermd dienen te worden tegen vocht en/of zuurstof, zoals chips en dergelijke, veelal een aluminiumbekleding

aangebracht. Het zal duidelijk zijn dat het aanbrengen van dergelijke bekledingslagen vanuit zowel technische, economische als milieu overwegingen ongewenst is.

Nu is het bekend dat verschillende eigenschappen van polymeren, waaronder met name de mechanische sterkte en de hittebestendigheid, kunnen worden verbeterd door een klei in een matrix van het polymere materiaal op te nemen. Echter, een grote moeilijkheid bij het opnemen van een klei in een polymere matrix zit in de onderling sterk verschillende aard van de materialen. Het polymere materiaal van de matrix is een doorgaans apolair, organisch materiaal, terwijl de klei een veel polairder, anorganisch materiaal is. Door dit verschil laten de materialen zich slecht met elkaar vermengen; ze zijn intrinsiek niet mengbaar.

Om een homogene vermenging van een klei en een polymere matrix te verkrijgen is voorgesteld om verschillende, zogenaamde 'compatibilizers' toe te passen. Deze compatibilizers dienen de plaatjes, waaruit het kleimateriaal bestaat, zover uit elkaar te krijgen, dat er polymeer materiaal tussen kan komen en een homogene vermenging verkregen wordt. De keuze voor de juiste compatibilizer is hierbij van groot belang.

In de Amerikaanse octrooischriften 4.889.885 en 4.810.734 is voorgesteld de klei eerst te doen zwellen onder invloed van een zwellingsmiddel en daarna monomeer materiaal toe te voegen en dat materiaal in aanwezigheid van de klei te polymeriseren. Als zwellingsmiddel wordt een surfactant toegepast, waarvan de kationogene kopgroep wordt uitgewisseld met kationen tussen de kristallijne lagen van de klei. De staarten van het zwellingsmiddel dienen een functionele groep te bezitten die een bindende interactie aan kan gaan met het monomere materiaal, zodat de polymeren worden gevormd tussen de lagen van de klei. De polymeren die worden beschreven zijn harsen zoals polyamide harsen en rubberachtige materialen.

De Europese octrooiaanvraag 0 747 322 beschrijft dat, om een klei homogeen te dispergeren in een rubbermateriaal, een compatibilizer nodig is die uit twee componenten bestaat. De eerste is een zogenaamd oniumion met twee staarten. Hieronder wordt een surfactant met een kopgroep gevormd door een ammonium-, pyridinium-, sulfonium- of fosfoniumgroep en één of meer, in dit geval twee, apolaire staarten verstaan. De tweede component wordt gevormd door één of meer gastmoleculen, eveneens surfactants, noodzakelijk om de laagstructuur van de klei te doorbreken, zodat deze zich homogeen laat mengen met het rubbermateriaal.

Het is een doel van de uitvinding om de eigenschappen van een polyolefine materiaal te verbeteren door er een klei in op te nemen. Omdat polyolefines bij uitstek zeer apolaire materialen zijn, laten ze zich zeer slecht mengen met een mineraal, sterk polair materiaal als klei. De intrinsieke niet-mengbaarheid van een klei en een polyolefine matrix is zeer groot.

Verrassenderwijs is thans gevonden dat een klei en een polyolefine matrix zich uitstekend laten mengen wanneer een oniumion met twee apolaire staarten wordt toegepast als compatibilizer. De toepassing van additionele gastmoleculen blijkt hierbij niet nodig te zijn.

De uitvinding heeft derhalve betrekking op een nanocomposiet-materiaal op basis van een klei met een gelaagde structuur en een kationuitwisselingscapaciteit van 30 tot 250 milliequivalenten per 100 gram, een polyolefine matrix en een surfactant, welk surfactant een kopgroep gevormd door een ammonium-, pyridinium-, sulfonium- of fosfoniumgroep, waaraan twee apolaire, organische staarten verbonden zijn, omvat.

Een nanocomposiet-materiaal volgens de uitvinding blijkt over zeer goede eigenschappen te beschikken. In het bijzonder de mechanische sterkte, waaronder de treksterkte, de stijfheid en de slagvastheid, en de permeabiliteit voor

vloeistoffen, zoals water en oplosmiddelen, en voor gassen, zoals waterdamp en zuurstof, zijn sterk verbeterd in vergelijking met polyolefine materialen die niet gemodificeerd zijn met een klei. Voorts blijkt een  
 5 nanocomposiet-materiaal volgens de uitvinding een hoge hittebestendigheid te bezitten. Daarnaast blijft een aantal gewenste eigenschappen van het polyolefine materiaal, zoals een lage elektrische geleidbaarheid, behouden. Zo is gevonden dat de aanwezigheid van de klei in het polyolefine  
 10 materiaal de verwerkbaarheid van het materiaal in de afvalverwerking niet nadelig beïnvloedt.

Een nanocomposiet-materiaal volgens de uitvinding is, zoals gezegd, gebaseerd op een klei met een gelaagde structuur. De klei kan natuurlijk of synthetisch van aard  
 15 zijn. Bij voorkeur beschikt de klei over een groot contactoppervlak.

Uitermate geschikt zijn kleisoorten gebaseerd op gelaagde silicaten, zoals gelaagd phyllosilicaat dat is samengesteld uit magnesium- en/of aluminiumsilicaatlagen  
 20 die elk ongeveer 7-12 Å dik zijn. Bijzondere voorkeur genieten smectietachtige kleimineralen zoals montmorilloniet, saponiet, hectoriet, fluorhectoriet, beidelliet, nontroniet, vermiculiet, halloysiet and stevensiet. Deze materialen verlenen zeer gunstige  
 25 mechanische eigenschappen en een grote hittebestendigheid aan een nanocomposiet-materiaal.

De te gebruiken kleisoort heeft, zoals gezegd, een kationuitwisselingscapaciteit van 30 tot 250 milliequivalenten per 100 gram. Wanneer die capaciteit  
 30 groter is dan genoemde bovengrens, blijkt het moeilijk de klei fijn te dispergeren op moleculair niveau vanwege de sterke onderlinge interactie van de kleilagen. Wanneer de kationuitwisselingscapaciteit lager is dan genoemde ondergrens blijkt de klei moeilijk te modificeren, doordat  
 35 de interactie met het oniumion klein is. Bij voorkeur wordt

een klei gebruikt met een kationuitwisselingscapaciteit van 50 tot 200 milliequivalenten per 100 gram.

De polyolefine matrix die aanwezig is in een nanocomposiet-materiaal volgens de uitvinding kan worden gevormd door elk gewenst polyolefine materiaal. Zowel homopolymeren als copolymeren kunnen als polyolefine matrix dienen. De copolymeren kunnen verschillende monomere olefines bevatten. Tevens kunnen copolymeren gebruikt worden die tot 40 gew.%, bij voorkeur 15 gew.%, betrokken op het gewicht van het copolymeer aan niet-olefine monomeren bevatten.

Bij voorkeur wordt de polyolefine matrix gekozen uit groep bestaande uit polyethyleen en polypropyleen. Bij bijzondere voorkeur wordt polyethyleen als polyolefine matrix gebruikt. Gebleken is dat de eigenschappen van polyethyleen uitermate gunstig worden door de aanwezigheid van een klei die daarin volgens de uitvinding is opgenomen.

Om in een nanocomposiet-materiaal volgens de uitvinding een klei te kunnen opnemen in een polyolefine matrix is de aanwezigheid van een oniumion met twee staarten nodig. In de context van de uitvinding wordt onder een oniumion met twee staarten een surfactant verstaan, welk surfactant een kopgroep gevormd door een ammonium-, pyridinium-, sulfonium- of fosfoniumgroep, waaraan twee apolaire staarten verbonden zijn, omvat. De twee apolaire staarten die aan de kopgroep van het oniumionen zijn verbonden, zijn bij voorkeur koolstofketens, zoals alkylketens. Er is gevonden dat vooral een oniumion met een ammoniumkopgroep geschikt is om een klei in een polyolefine matrix op te nemen.

Uit de groep van surfactanten met een ammoniumkopgroep gaat volgens de uitvinding een bijzondere voorkeur uit naar die surfactanten die voldoen aan de formule (I):

$R_1R_2R_3R_4N^+ X^-$  (I),

waarbij

- $R_1$  en  $R_2$  onafhankelijk van elkaar een waterstofatoom of een methylgroep voorstellen,
- $R_3$  een alkylgroep met 1, bij voorkeur 4, tot 20, bij bijzondere voorkeur met 8 tot 18, koolstofatomen is,
- 5 -  $R_4$  een alkylgroep met 6 tot 20 koolstofatomen of een fenylalkylgroep omvattende een alkylgroep met 8 tot 18 koolstofatomen is,
- $X'$  een tegenion gekozen uit de groep van halogeniden, sulfaten en fosfaten is. Bij voorkeur is  $X'$   $Cl^-$  of  $Br^-$ .
- 10 Door een surfactant die voldoet aan formule (I) toe te passen als compatibilizer voor het vermengen van een klei met een polyolefine matrix wordt een bijzonder fijn verdeelde, homogene dispersie verkregen met uitstekende eigenschappen.
- 15 In een nanocomposiet-materiaal volgens de uitvinding is de gewichtsverhouding van de hoeveelheid oniumion tot de hoeveelheid klei bij voorkeur tussen 0,01:1 en 100:1, met een bijzondere voorkeur tussen 0,05:1 en 6:1. De gewichtsverhouding van de hoeveelheid klei tot de
- 20 hoeveelheid polyolefine matrix ligt bij voorkeur tussen 1:200 en 2:1, met bijzondere voorkeur tussen 1:50 en 1,2:1.
- De uitvinding heeft voorts betrekking op een werkwijze voor de bereiding van een nanocomposiet-materiaal zoals hierboven beschreven. Opgemerkt moet worden dat het
- 25 hierbij mogelijk is om eerst de klei en het oniumion samen te brengen of eerst de polyolefine matrix en het oniumion bijeen te brengen, en pas daarna het benodigde derde bestanddeel toe te voegen. Voorts is het mogelijk om alle drie de benodigde bestanddelen, te weten klei, polyolefine
- 30 matrix en oniumion, tegelijk samen te brengen.
- Het heeft echter de voorkeur om eerst de klei te modificeren met een oniumion van de hierboven beschreven aard. De uitvinding betreft derhalve tevens een gemodificeerde klei geschikt voor het bereiden van een
- 35 nanocomposiet-materiaal zoals hierboven beschreven, gebaseerd op een klei met een gelaagde structuur en een

kationuitwisselingscapaciteit van 30 tot 250 milli-equivalenten per 100 gram, welke klei is gemodificeerd met een oniumion met twee apolaire, organische staarten. Deze gemodificeerde klei kan vervolgens geschikt worden vermengd met een polyolefine matrix.

Bij de bereiding van een nanocomposiet-materiaal volgens de uitvinding, in willekeurig welke van de voornoemde volgorden van bijeenbrengen, heeft het de voorkeur om de klei vooraf te malen of te verpulveren. Een dergelijke voorbehandeling van de klei leidt ertoe dat de verschillende bestanddelen eenvoudiger en beter kunnen worden vermengd.

Het samenbrengen van de bestanddelen van een nanocomposiet-materiaal volgens de uitvinding kan op elke geschikte wijze worden uitgevoerd, mits die wijze een goede vermenging oplevert. Voorbeelden van wijzen voor het samenbrengen van de bestanddelen omvatten gedurende langere tijd roeren bij verhoogde temperatuur en extrusie. Geschikte omstandigheden voor de vermenging zijn afhankelijk van de aard van de gekozen bestanddelen en kunnen eenvoudig door de vakman worden bepaald. Zowel het roeren als de extrusie kunnen bijvoorbeeld worden uitgevoerd bij een temperatuur tussen 140 en 190°C. Voor de extrusie kan men bijvoorbeeld een extruder met een dubbele schroef toepassen.

De nanocomposiet-materialen volgens de uitvinding zijn bijzonder geschikt om te worden gebruikt voor een grote diversiteit aan toepassingen. De materialen zijn uitstekend verwerkbaar en kunnen worden gevormd in gebruikelijke vormstappen, zoals spuitgiet- en extrusieprocessen. Gevormde artikelen van allerlei aard kunnen worden vervaardigd van het onderhavige nanocomposiet-materiaal. Voorbeelden omvatten elke toepassing waarvoor het materiaal van de polyolefine matrix geschikt is. Als voorkeurstoepassingen kunnen verpakkingen-



materialen, zoals folies, en constructiematerialen worden genoemd.

De uitvinding zal thans nader worden toegelicht aan de hand van het volgende voorbeeld.

5

#### VOORBEELD

Een smectische kleimineraal (1 g) met een ionen  
uitwisselingscapaciteit van 135 mequ/100 g werd opgelost in  
10 80 ml water, verwarmd tot 80°C en ionen uitgewisseld met  
1,28 g dioctadecyldimethylammoniumbromide, als oplossing in  
50 ml water. Het resulterende materiaal werd gewassen met  
water, gevriesdroogd en gekarakteriseerd met röntgen-  
diffractie. Het bleek dat een volledige ionenuitwisseling  
15 van de natriumionen van de klei met de organische kationen  
had plaatsgevonden (een verandering in "d-spacing" van  
12,4 Å tot 38 Å).

Co-extrusie van het verkregen materiaal en een HDPE-  
homopolymeer met een Mw = 35.000 leidde tot een composiet-  
20 materiaal met homogeen gedispergeerde, geëxfolieerde  
plaatjes. Dit werd aangetoond met röntgen-diffractie, TEM  
en SEM.

Uit mechanische proeven (DIN 53455) bleek dat  
trekmodulus van het composiet-materiaal ongeveer 50% groter  
25 te zijn dan die van het HDPE-uitgangsmateriaal, terwijl de  
treksterkten ongeveer gelijk waren. Voorts bleek de  
temperatuur waarbij degradatie optreedt van het composiet-  
materiaal ongeveer 100°C hoger te zijn dan die van het  
uitgangs-HDPE.

## CONCLUSIES

1. Nanocomposiet-materiaal op basis van een klei met een gelaagde structuur en een kationuitwisselingscapaciteit van 30 tot 250 milliequivalenten per 100 gram, een polyolefine matrix en een surfactant, welk surfactant een kopgroep gevormd door een ammonium-, pyridinium-, sulfonium- of fosfoniumgroep, waaraan twee apolaire, organische staarten verbonden zijn, omvat.
2. Nanocomposiet-materiaal volgens conclusie 1, waarbij de klei een kationuitwisselingscapaciteit heeft van 50 tot 200 milliequivalenten per 100 gram.
3. Nanocomposiet-materiaal volgens conclusie 1 of 2, waarbij de polyolefine matrix gekozen is uit de groep bestaande uit polyethyleen en polypropyleen.
4. Nanocomposiet-materiaal volgens conclusie 3, waarbij de polyolefine matrix polyethyleen is.
5. Nanocomposiet-materiaal volgens één van de voorgaande conclusies, waarbij de kopgroep van het surfactant een ammoniumgroep is.
6. Nanocomposiet-materiaal volgens conclusie 5, waarbij het surfactant voldoet aan de formule (I):
 
$$R_1R_2R_3R_4N^+ X^- \quad (I),$$
 waarbij
  - $R_1$  en  $R_2$  onafhankelijk van elkaar een waterstofatoom of een methylgroep voorstellen,
  - $R_3$  een alkylgroep met 1 tot 20 koolstofatomen is,
  - $R_4$  een alkylgroep met 6 tot 20 koolstofatomen of een fenylalkylgroep omvattende een alkylgroep met 8 tot 18 koolstofatomen is,
  - $X^-$  een tegenion gekozen uit de groep van halogeniden, sulfaten en fosfaten is.
7. Nanocomposiet-materiaal volgens één van de voorgaande conclusies, waarbij de gewichtsverhouding van de hoeveelheid surfactant tot de hoeveelheid klei tussen 0,01:1 en 100:1, bij voorkeur tussen 0,05:1 en 6:1, ligt.

8. Nanocomposiet-materiaal volgens één van de voorgaande conclusies, waarbij de gewichtsverhouding van de hoeveelheid klei tot de hoeveelheid polyolefine matrix tussen 1:200 en 2:1, bij voorkeur tussen 1:50 en 1,2:1, 5 ligt.
9. Werkwijze voor het bereiden van een nanocomposiet-materiaal volgens conclusies 1-8, waarbij een klei met een gelaagde structuur en een kationuitwisselingscapaciteit van 30 tot 250 milliequivalenten per 100 gram, een polyolefine 10 matrix en een surfactant, welk surfactant een kopgroep gevormd door een ammonium-, pyridinium-, sulfonium- of fosfoniumgroep, waaraan twee apolaire staarten verbonden zijn, omvat, met elkaar worden vermengd.
10. Gemodificeerde klei geschikt voor het bereiden van 15 een nanocomposiet-materiaal volgens conclusies 1-8, gebaseerd op een klei met een gelaagde structuur en een kationuitwisselingscapaciteit van 30 tot 250 milliequivalenten per 100 gram, welke klei is gemodificeerd met een surfactant, welk surfactant een kopgroep gevormd 20 door een ammonium-, pyridinium-, sulfonium- of fosfoniumgroep, waaraan twee apolaire staarten verbonden zijn, omvat.
11. Werkwijze voor het bereiden van een nanocomposiet-materiaal volgens conclusies 1-8, waarbij een 25 gemodificeerde klei volgens conclusie 10 wordt vermengd met een polyolefine matrix.
12. Gevormd artikel vervaardigd van een nanocomposiet-materiaal volgens conclusies 1-8, of bereid volgens conclusie 9 of 11.
13. Toepassing van een surfactant, welk surfactant een 30 kopgroep gevormd door een ammonium-, pyridinium-, sulfonium- of fosfoniumgroep, waaraan twee apolaire staarten verbonden zijn, omvat, voor het modificeren van klei met een gelaagde structuur en een 35 kationuitwisselingscapaciteit van 30 tot 250

milliequivalenten per 100 gram teneinde de klei geschikt te maken voor opname in een polyolefine matrix.

SAMENWERKINGSVERDRAG (PCT)  
RAPPORT BETREFFENDE  
NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE

IDENTIFIKATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE	Kenmerk van de aanvrager of van de gemachtigde  Nw 1276
Neerlandse aanvraag nr.  1007434	Indieningsdatum  3 november 1997
	Ingeroepen voorrangsdatum
Aanvrager (Naam)  TNO	
Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type  --	Door de instantie voor Internationaal Onderzoek (ISA) aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr.  SN 30428 NL
I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)	
Volgens de internationale classificatie (IPC)  Int.Cl. <sup>6</sup> : C 08 K 9/04, C 01 B 33/44	
II. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK	
Onderzochte minimum documentatie	
Classificatiesysteem	Classificatiesymbolen
Int.Cl. <sup>6</sup> :	C 08 K, C 01 B
Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen	
III. <input type="checkbox"/> GEEN ONDERZOEK MOGELIJK VOOR BEPAALDE CONCLUSIES (opmerkingen op aanvullingsblad)	
IV. <input type="checkbox"/> GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING (opmerkingen op aanvullingsblad)	

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN  
INTERNATIONAAL TYPE

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1007434

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP  
IPC 6 C08K9/04 C01B33/44

Volgens de Internationale Classificatie van octrooien (IPC) of zowel volgens de nationale classificatie als volgens de IPC.

B. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK

Onderzochte minimum documentatie (classificatie gevolgd door classificatiesymbolen)  
IPC 6 C08K C01B

Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor dergelijke documenten, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen

Tijdens het internationaal nieuwheidsonderzoek geraadpleegde elektronische gegevensbestanden (naam van de gegevensbestanden en, waar uitvoerbaar, gebruikte trefwoorden)

C. VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie *	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
X	EP 0 771 854 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 7 Mei 1997 zie voorbeeld 2	1-13
X	EP 0 787 767 A (KAO CORP) 6 Augustus 1997 zie bladzijde 11, regel 57 - regel 58 zie bladzijde 35, regel 11 - bladzijde 36, regel 11; voorbeelden II-6, II-7	1-13

☐ Verdere documenten worden vermeld in het vervolg van vak C.

☒ Leden van dezelfde octroofamilie zijn vermeld in een bijlage

\* Speciale categorieën van aangehaalde documenten

- \*A\* document dat de algemene stand van de techniek weergeeft, maar niet beschouwd wordt als zijnde van bijzonder belang
- \*E\* eerder document, maar gepubliceerd op de datum van indiening of daarna
- \*L\* document dat het beroep op een recht van voorrang aan twijfel onderhevig maakt of dat aangehaald wordt om de publikatiedatum van een andere aanhaling vast te stellen of om een andere reden zoals aangegeven
- \*O\* document dat betrekking heeft op een mondelinge uiteenzetting, een gebruik, een tentoonstelling of een ander middel
- \*P\* document gepubliceerd voor de datum van indiening maar na de ingeroepen datum van voorrang

- \*T\* later document, gepubliceerd na de datum van indiening of datum van voorrang en niet in strijd met de aanvraag, maar aangehaald ter verduidelijking van het principe of de theorie die aan de uitvinding ten grondslag ligt
- \*X\* document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet als nieuw worden beschouwd of kan niet worden beschouwd op inventiviteit te berusten
- \*Y\* document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet worden beschouwd als inventief wanneer het document beschouwd wordt in combinatie met één of meerdere soortgelijke documenten, en deze combinatie voor een deskundige voor de hand ligt
- \*Z\* document dat deel uitmaakt van dezelfde octroofamilie

Datum waarop het nieuwheidsonderzoek van internationaal type werd voltooid

15 Juli 1998

Verzenddatum van het rapport van het nieuwheidsonderzoek van internationaal type

Naam en adres van de instantie

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

De bevoegde ambtenaar

Schmidt, H

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN

INTERNATIONAAL TYPE

Informatie over leden van dezelfde octrooifamilie

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1007434

In het rapport genoemd octrooigescrift		Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
EP 0771854	A	07-05-1997	JP 9183910 A	15-07-1997
			US 5747575 A	05-05-1998
-----				
EP 0787767	A	06-08-1997	JP 9208745 A	12-08-1997
			JP 9309720 A	02-12-1997
-----				